

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 42 25 620 A 1**

(51) Int. Cl. 5:  
**C 08 G 73/02**  
C 08 G 69/26  
C 11 D 3/37  
C 07 C 229/24  
C 07 C 227/08  
// (C11D 3/37, 3:30,  
3:32)

(21) Aktenzeichen: P 42 25 620.8  
(22) Anmeldetag: 3. 8. 92  
(23) Offenlegungstag: 10. 2. 94

**DE 42 25 620 A 1**

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Kroner, Matthias, Dr., 6719 Eisenberg, DE;  
Hartmann, Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;  
Böckh, Dieter, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Baur,  
Richard, Dr., 6704 Mutterstadt, DE; Kud, Alexander,  
Dr., 6509 Eppelsheim, DE; Schwendemann, Volker,  
Dr., 6730 Neustadt, DE

- (54) Umsetzungsprodukte aus mehrbasischen Carbonsäuren und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln
- (57) Umsetzungsprodukte aus mehrbasischen Carbonsäuren und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, die erhältlich sind durch Erhitzen von Mischungen aus (a) mehrbasischen Carbonsäuren der Gruppe Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure und/oder Weinsäure und (b) Aminogruppen enthaltenden Verbindungen im Molverhältnis von (a) : (b) von 1 : 0,1 bis 1 : 10 auf Temperaturen von mindestens 80°C, Verfahren zur Herstellung der polymeren Umsetzungsprodukte sowie ihre Verwendung als Zusatz zu phosphatarmen und phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln.

**DE 42 25 620 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Umsetzungsprodukte aus mehrbasischen Carbonsäuren und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, die erhältlich sind durch Erhitzen von Mischungen aus (a) mehrbasischen Carbonsäuren und (b) Aminogruppen enthaltenden Verbindungen auf Temperaturen von mindestens 80°C, Verfahren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte und die Verwendung der Umsetzungsprodukte als Zusatz zu phosphatarmen und phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln.

Durch thermische Behandlung von Ammoniumsalzen der Fumarsäure, Maleinsäure oder Äpfelsäure werden Polykondensationsprodukte erhalten, die als wiederkehrende Einheit Asparaginsäure einkondensiert enthalten, vgl. Ann., Bd. 75, 294 (1850) und Comp. Rend., Bd. 30, 324 (1850). Aus Makromol. Chem., Makromol. Symp. Bd. 47, 345–355 (1991) ist bekannt, daß bei der Umsetzung von Aldehyden mit Citronensäure Oxolactone entstehen, die in die Säuredichloride überführt und mit dem Benzylester des Lysins zu Polyamiden polykondensiert werden. Der Benzylester sowie die Aldehydkomponenten sind in dem entstehenden Polyamid chemisch gebunden.

In US 4 822 886 A werden definierte 5 und 6gliedrige N-Hydroxyimide als neuartige Komplexbildner für Eisen III für Wasch- und Reinigungsmittel verwendet, die sich aus Citronensäureestern und Hydroxylamin herstellen lassen. Notwendigerweise bilden sich diese cyclischen Hydroxyimide nur dann, wenn von partieller oder vollständig veresterten Citronensäure ausgegangen wird. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt. In US 5 093 040 werden Umsetzungsprodukte aus Maleinsäuredimethylester und Hexamethylendiamin bei 70°C hergestellt und weiter mit Maleinsäureanhydrid und dann mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht. Es entstehen N-Hydroxyimid-Verbindungen und Hydroxamsäuren. Die Reaktionsprodukte werden in Waschmitteln eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe aufzuzeigen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit polymeren Umsetzungsprodukten aus mehrbasischen Carbonsäuren und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, die erhältlich sind durch Erhitzen von Mischungen aus (a) mehrbasischen Carbonsäuren und (b) Aminogruppen enthaltenden Verbindungen auf Temperaturen von mindestens 80°C, wenn man als mehrbasische Carbonsäuren Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure und/oder Weinsäure einsetzt und wenn das Molverhältnis von (a):(b) in den Mischungen 1 : 0,1 bis 1 : 10 beträgt.

Die Aufgabe wird außerdem mit einem Verfahren zur Herstellung der polymeren Umsetzungsprodukte gelöst, wenn man Mischungen aus

- (a) Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure und/oder Weinsäure, sowie den daraus durch partielle oder vollständige Neutralisation mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen jeweils erhältlichen Salzen
- (b) Aminogruppen enthaltenden Verbindungen

im Molverhältnis (a):(b) von 1 : 0,1 bis 1 : 10 auf Temperaturen von mindestens 80°C erhitzt. Die dabei entstehenden polymeren und nichtpolymeren Umsetzungsprodukte werden als Zusatz zu phosphatarmen und phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet.

Die Mischungen, die allein durch Erhitzen zur Reaktion gebracht werden, enthalten als Komponente (a) Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure, Weinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die genannten Carbonsäuren können in partiell oder vollständig mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen neutralisierter Form vorliegen. Als Basen zur Neutralisation der Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Calciumumoxid, Magnesiumumoxid, Bariumumoxid oder Calciumhydroxid. Sofern die genannten Carbonsäuren partiell neutralisiert werden, beträgt der Neutralisationsgrad 0 bis 70%. Als Verbindung der Komponente (a) wird bevorzugt Citronensäure eingesetzt.

Bei den Einsatzstoffen der Komponente (b) handelt es sich um Aminogruppen enthaltende Verbindungen. Diese Verbindungen enthalten vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Die Verbindungen der Komponente (b) können eine oder mehrere Aminogruppen tragen. Geeignete Verbindungen dieser Gruppe sind beispielsweise Ammoniak, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylamine, wie Methylamin, Ethylamin, Ethanolamin, Butylamin, Dibutylamin, Hexylamin, Diethanolamin, Dimethylamin, Diethylamin, Diisopropylamin, Stearylamin, Cocosfettsäureamin, Palmitylamin und Oleylamin.

Geeignete Verbindung der Komponente (b) sind außerdem Aminosäuren, von denen die folgenden beispielweise genannt sind:

Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutamin, Glutaminsäure, Sarkosin, Taurin, Lysin, Methionin, Cystein, Cystin, Aminovaleriansäure, Aminoundecansäure, Iminodiessigsäure und Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten oder anderen Aminosäuren. Aus der Gruppe von Aminosäuren setzt man bevorzugt Glycin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutamin, Glutaminsäure, Lysin und/oder Iminodiessigsäure ein.

Geeignete Aminozucker sind beispielsweise Chitosan oder Chitosamin. Außerdem gehören zu dieser Gruppe von Verbindungen die durch reduktive Aminierung von reduzierend wirkenden Kohlenhydraten erhältlichen Produkte wie Aminosorbit, N-Methylaminosorbit und Aminodisorbit.

Als Komponente (b) kommen außerdem Polyamine in Betracht. In der vorliegenden Anmeldung umfaßt der Begriff Polyamine auch die Amine, wie Ethylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin und Piperazin sowie Polyalkylenpolyamine, wie Polyethylenimine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin bis zu Polyethyleniminen mit Molekulargewichten von 100 000. Außerdem eignen sich als Verbindun-

gen der Gruppe (b) Polyvinylamine. Hierunter sollen sowohl Homopolymerivate des Vinylamins als auch Vinylamin-Einheiten enthaltende Copolymerivate verstanden werden, z. B. die durch saure oder alkalische Hydrolyse von Copolymeraten aus N-Vinylformamid und Vinylacetat entstehenden Polymeren, die Vinylamin- und Vinylalkohol-Einheiten gegebenenfalls neben noch nicht hydrolysierten N-Vinylformamid- und Vinylacetat-Einheiten einpolymerisiert enthalten.

Geeignete Amine sind auch Aminonitrile, die durch gemeinsame Anlagerung von Ammoniak und Blausäure an Aldehyde gebildet werden. Auch Hydrazin ist geeignet.

Selbstverständlich können auch Gemische von Verbindungen der Gruppe (b) eingesetzt werden. Beispiele für solche Gemische sind Mischungen aus Ammoniak und Asparaginsäure, Mischungen aus Ammoniak und Glutaminsäure, Mischungen aus Asparaginsäure und Glutaminsäure, Mischungen aus Glycin und Asparaginsäure, Mischungen aus Glycin und Ammoniak. Die Aminosäuren können auch intermediär in der Reaktionsmischung erzeugt werden, z. B. durch Umsetzung von Maleinsäure mit Ammoniak oder durch Umsetzung von Fumarsäure mit Ammoniak oder durch Umsetzung von Äpfelsäure mit Ammoniak zu DL-Asparaginsäure.

Die Verbindungen der Komponenten (a) und (b) werden im Moilverhältnis (a):(b) von 1 : 0,1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 1 : 0,5 bis 1 : 3 bei Temperaturen von 80°C und darüber durch thermische Behandlung in polymere und nichtpolymere Umsetzungsprodukte umgewandelt. Die Reaktionstemperaturen betragen vorzugsweise 120 bis 240°C. Bei der thermischen Behandlung können Produktgemische entstehen. Beim trockenen Erhitzen der Reaktionspartner, d. h. in Abwesenheit von Wasser, entstehen polymere und nichtpolymere Umsetzungsprodukte, während beim Erhitzen in wäßriger Lösung nichtpolymere Umsetzungsprodukte gebildet werden. Die Aminogruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente (b) können aminartig oder amidartig an Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure oder Weinsäure oder deren Zersetzungspprodukte gebunden sein. Zur Herstellung der Umsetzungsprodukte kann man beispielsweise auch Citronensäure, Isocitronensäure oder Aconitsäure vorher thermisch bei Temperaturen in dem Bereich von 100 bis 350°C behandeln und dann mit Aminen umsetzen. Beispielsweise kann man zunächst eine Pyrolyse der Calciumsalze der Citronensäure, Isocitronensäure oder Aconitsäure gemäß der Lehre der GB-A 1 082 179 unter Bildung von biologisch abbaubaren, mehr als 3 Carbonsäuregruppen pro Molekül enthaltenden Pyrolyseprodukten durchführen und die mehrwertigen Carbonsäuren anschließend mit Aminen, bevorzugt Ammoniak oder Aminosäuren umsetzen.

So ist es beispielsweise möglich, durch Umsetzung von Citronensäure, Isocitronensäure oder Aconitsäure mit Ammoniak Reaktionsmischungen herzustellen, die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aminotricarballylsäure enthalten. Führt man die Umsetzung anstelle von Ammoniak mit Alkylaminen durch, so können N-Alkyl-aminotricarballylsäuren erhalten werden. Bei der Umsetzung von Citronensäure, Isocitronensäure oder Aconitsäure mit Aminosäuren können carboxylgruppenträgende N-substituierte Aminotricarballylsäuren entstehen.

Die thermische Behandlung der Reaktionskomponenten (a) und (b) kann durch trockenes Erhitzen der Salze aus den mehrwertigen Carbonsäuren der Gruppe (a) oder ihren Pyrolyseprodukten mit Aminen der Gruppe (b) auf Temperaturen von mindestens 80°C erfolgen. Die thermische Behandlung kann in Gegenwart von Luft, unter Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, mit überhitztem Wasserdampf oder auch unter verminderter Druck, z. B. in dem Bereich von 50 bis 200 mbar erfolgen. Die Reaktionszeit hängt von der Temperatur ab, bei der die thermische Behandlung durchgeführt wird. Höhere Temperaturen erfordern kürzere Verweilzeiten der Reaktionsmischungen. Die Reaktionsdauer beträgt etwa 10 Minuten bis zu etwa 50 Stunden. Die polymeren Umsetzungsprodukte können definierte oligomere oder polymere Verbindungen darstellen. Die Molmassen können bei geeigneten Reaktionsbedingungen bis zu 30 000 (Zahlenmittel) betragen. In den meisten Fällen werden polymere Umsetzungsprodukte erhalten, die Molmassen (Zahlenmittel) bis zu 15 000 aufweisen. Beispielsweise kann man neben niedrigen molekularen Umsetzungsprodukten auch polymere Reaktionsprodukte mit Molmassen bis zu 3000 erhalten, wenn man ein Salz aus 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Natriumcitrat 6 Stunden trocken auf 220°C erhitzt. Durch Tempern eines Salzes aus 1 Mol Aconitsäure und 1 Mol Ammoniak bei 160°C erhält man neben niedrigmolekularen Umsetzungsprodukten polymere Umsetzungsprodukte mit Molmassen (Zahlenmittel) bis zu 5000.

Polymere Umsetzungsprodukte entstehen bevorzugt dann, wenn die Mischung aus mehrwertigen Carbonsäuren und Aminen hergestellt wird und anschließend ohne Verwendung von Wasser als Verdünnungsmittel, also durch trockenes Erhitzen, polykondensiert wird. Die Temperaturen können vorzugsweise zwischen 120°C und 260°C liegen.

Das trockene Erhitzen kann auch vorzeitig unterbrochen werden, so daß die Reaktionsmischungen die polymeren Umsetzungsprodukte neben niedermolekularen, nichtpolymeren Umsetzungsprodukten und nichtumgesetzten mehrwertigen Carbonsäuren und Aminen enthalten.

Nichtpolymere Umsetzungsprodukte können auch beim trockenen Erhitzen der Komponente a) und b) entstehen. Sie können auch erhalten werden, wenn eine Lösung der Komponenten a) und b) als 10- bis 70%ige Lösung in Wasser (oder Mischungen von organischen Lösemitteln mit Wasser) hergestellt werden und diese wäßrigen Lösungen auf 80 bis 200°C erhitzt werden. Werden wäßrige Lösungen auf über 100°C erhitzt, so erfolgt dies in druckdicht verschlossenen Apparaturen. Durch Erhöhung der Temperatur auf über 100°C läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich steigern. Beispielsweise erhält man gleiche Umsätze, wenn man eine 50%ige wäßrige Lösung aus 1 mol Citronensäure und 1 mol Ammoniak 60 Stunden bei 100°C oder 7 Stunden bei 140°C hält.

Die thermische Behandlung der Mischungen aus (a) und (b) kann auch in einem Lösemittel durchgeführt werden, indem sich die Komponenten (a) und (b) lösen. Ebenso kann die Umsetzung in einem inertem Verdünnungsmittel durchgeführt werden, indem die Reaktionskomponenten (a) und (b) sowie die Umsetzungsprodukte nicht oder nur teilweise löslich sind. Als Löse- und Verdünnungsmittel können beispielsweise folgende Stoffe verwendet werden: Wasser, nichtionische Tenside, Glycerin, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten bis zu 1000, Toluol, Xylol, Tetralin, Kohlenwasserstoffe, Paraffinöle, Pflanzenöle, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,

## N-Methylpyrrolidon.

Vorzugsweise wird Wasser als Lösemittel verwendet. Es kann auch flüssiger Ammoniak als Reaktionskomponente und Lösemittel verwendet werden.

Beispielsweise kann man zur Herstellung der Umsetzungsprodukte zuerst eine klare wäßrige Lösung aus 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Citronensäure bereiten und diese Lösung 57 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzen. Man kann diese Lösung jedoch auch zur Trockne eindampfen und den getrockneten Rückstand 6 Stunden auf eine Temperatur von 220°C erhitzen.

Vorzugsweise führt man die thermische Behandlung der Reaktionskomponente (a) und (b) in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°C durch. In diesen Fällen ist es selbstverständlich erforderlich, die Reaktion in druckdichten Reaktoren durchzuführen. Vorzugsweise werden nach dieser Verfahrensvariante nichtpolymere Umsetzungsprodukte aus Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure oder den Pyrolyseprodukten dieser Säuren mit 0,1 bis 10 Mol, bevorzugt 1 bis 3 Mol Ammoniak oder Aminosäuren pro Mol der jeweils eingesetzten Säuren hergestellt und 10 Minuten bis zu 60 Stunden auf Temperaturen von 100 bis 220, vorzugsweise 110 bis 200°C erhitzt. Die Feststoffkonzentration in der wäßrigen Lösung der Reaktionskomponenten (a) und (b) liegt in dem Bereich von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%.

In einer anderen Verfahrensvariante kann man zunächst eine wäßrige Lösung einer der in Betracht kommenden Tricarbonsäuren oder deren Pyrolyseprodukten mit Aminen versetzen und die entstehende Lösung der Salze mit einem wasserunlöslichen organischen Lösemittel versetzen und die Salze azeotrop entwässern. Dabei können die Umsetzungen mit den Aminen bereits stattfinden. Die Salze können dann als Aufschlämmung in den organischen Lösemitteln bei der gewünschten Temperatur weiter thermisch behandelt werden. Die Reaktion kann jedoch auch in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchgeführt werden, indem man das Wasser nicht entfernt und die Emulsion durch den Zusatz von Schutzkolloiden und/oder Tensiden stabilisiert.

Die Umsetzung der Komponenten (a) und (b) kann in dem pH-Wert-Bereich von 1 bis 14 durchgeführt werden. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wird im wesentlichen durch das Verhältnis von Carboxyl- zu Amingruppen bestimmt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung kann durch Zugabe von Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, schwacher oder starker Säuren auch in Form von Aminsalzen, beispielsweise Ammoniumacetat oder Ammoniumchlorid, erniedrigt werden. Der pH-Wert kann auch durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden oder der entsprechenden Carbonate oder Hydrogencarbonate erhöht werden. Beispielsweise verwendet man zur Erhöhung des pH-Wertes Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat.

Polymere und nichtpolymere Umsetzungsprodukte werden beispielsweise erhalten, wenn man die nachstehend aufgeführten Mischungen der Komponenten (a) und (b) in 10- bis 70%iger wäßriger Lösung in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 150°C oder durch trockenes Erhitzen der durch Eindampfen der wäßrigen Lösungen erhaltenen Mischungen auf 200°C zur Reaktion bringt:

- 35 1 Mol Citronensäure und 1 Mol Ammoniak;
- 1 Mol Citronensäure und 2 Mol Ammoniak;
- 1 Mol Citronensäure und 3 Mol Ammoniak;
- 1 Mol Citronensäure, 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Ammoniumchlorid
- 1 Mol Citronensäure, 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Ammoniumacetat
- 40 1 Mol Citronensäure und 1 Mol Ammoniumacetat
- 1 Mol Citronensäure, 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Natronlauge
- 1 Mol Citronensäure, 2 Mol Ammoniak und 1 Mol Natronlauge
- 1 Mol Citronensäure, 3 Mol Ammoniak und 1 Mol Natronlauge
- 1 Mol Citronensäure, 1 Mol Ammoniak und 2 Mol Natronlauge
- 45 1 Mol Citronensäure und 1 Mol Ammoniumchlorid
- 1 Mol Aconitsäure und 1 Mol Ammoniak
- 1 Mol Citronensäure und 1 Mol Asparaginsäure
- 1 Mol Citronensäure und 1 Mol Glycin
- 1 Mol Citronensäure und 2 Mol Glutaminsäure
- 50 2 Mol Citronensäure, 1 Mol Ammoniak und 1 Mol Asparaginsäure
- 1 Mol Aconitsäure und 0,5 Mol Ammoniak
- 1 Mol Isocitronensäure und 0,1 Mol Glycin
- 1 Mol Aconitsäure und 3 Mol Asparaginsäure
- 1 Mol Weinsäure und 1 Mol Ammoniak
- 55 1 Mol Citronensäure und 1 Mol Chitin
- 8 Mol Citronensäure und 1 Mol Chitosan
- 3 Mol Citronensäure und 1 Mol Chitosan
- 4 Mol Citronensäure und
- 1 Mol Chitosamin.

Sofern die Umsetzung nicht vollständig verläuft, können die Umsetzungsprodukte aus den Komponenten (a) und (b) aus der Reaktionsmischung mit Hilfe üblicher Reinigungsoperationen, isoliert werden.

Als nichtpolymere Umsetzungsprodukte können Produktgemische in Form von wäßrigen Lösungen erhalten werden. Die einzelnen Komponenten können isoliert oder angereichert werden. Dabei können alle üblichen Methoden benutzt werden, beispielsweise fraktionierte Kristallisation, Chromatographie, Fällung als schwerlösliche Salze. Die Reaktionsprodukte können zwitterionischer Natur sein, also Amino- und Carbonsäuregruppen enthalten. Die Löslichkeit dieser Reaktionsprodukte ist von pH-Wert und Ladungszustand abhängig. Aminocarbonsäuren werden bevorzugt am isoelektrischen Punkt auskristallisiert. Durch Zugabe von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen können die Salze der Umsetzungsprodukte ausgefällt werden. Beispiele sind Calcium-Ma-

gnesium-Barium-, Eisen-, Silber- und Kupfersalze. Mittels Ionenaustauscher können ebenfalls Reinigungsoperationen durchgeführt werden.

Analytisch können die Reaktionen und Reinigungsschritte durch HPLC-Chromatographie verfolgt werden. Es kann beispielsweise eine handelsübliche RP18-Säule mit 0,1-N-wäßriger Phosphorsäure als Elutionsmittel und UV-Detektor verwendet werden. Als innerer Standard können die eingesetzten mehrwertigen Carbonsäuren verwendet werden. Die Retentionszeiten werden dann auf diesen Standard bezogen.

Sofern die verwendeten Ausgangsstoffe bei der Verwendung der polymeren Umsetzungsprodukte nicht stören, können sie auch in der Reaktionsmischung verbleiben.

Die oben beschriebenen polymeren Umsetzungsprodukte der Komponenten (a) und (b) werden als Zusatz zu phosphatarmen und phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Unter phosphatarmen Waschmitteln sollen solche Waschmittelformulierungen verstanden werden, die nicht mehr als 25 Gew.-% Phosphat, berechnet als Natriumtriphasphat enthalten.

Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen. Beispiele für die Zusammensetzung von Waschmittelformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engr. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können der WO-A-90/13 581 sowie Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63–160 entnommen werden.

Die Waschmittel können gegebenenfalls noch ein Bleichmittel enthalten, z. B. Natriumperborat, das im Fall seines Einsatzes in Mengen bis zu 30 Gew.-% in der Waschmittelformulierung enthalten sein kann. Die Wasch- und Reinigungsmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, z. B. Komplexbildner, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöl, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Bleichaktivatoren. Die polymeren Umsetzungsprodukte sind in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% in den Wasch- und Reinigungsmittel, enthalten.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gew.-%. Die analytische Untersuchung der Reaktionsmischungen erfolgte mit Hilfe der üblichen Flüssigphasenchromatographie (HPLC). Als Säule diente eine handelsübliche RP18-Säule, das Elutionsmittel war 0,2 molare Phosphorsäure. Als interner Standard für die angegebenen Retentionszeiten wurde nicht umgesetzte Citronensäure mit der Retentionszeit von 3,32 Minuten verwendet. Detektiert wurde mit Hilfe eines UV-Spektrometers bei einer Wellenlänge von 210 nm.

### Beispiel 1

In einem Becherglas wurden 210 g (1 mol) Citronensäuremonohydrat bei 50°C in 100 ml Wasser gelöst und mit 68 g (1 mol) 25%iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. Die Lösung wurde dann in einem 1-l-fassenden Autoklaven eingefüllt und darin nach dem Verschließen des Autoklaves für 7 Stunden auf eine Temperatur von 140°C erhitzt. Man erhielt eine Lösung die ca. 50% unumgesetzte Citronensäure neben im HPLC-Diagramm bei 2,01 und 2,14 Minuten detektierbaren Umsetzungsprodukten enthielt (zusammen 50%). Der pH-Wert der Lösung wurde für die anwendungstechnischen Prüfungen auf 7 eingestellt.

### Beispiel 2

Eine Lösung von 210 g (1 Mol) Citronensäuremonohydrat in 100 g Wasser wurde mit 204 g (3 Mol) einer 25%igen wäßrigen Ammoniaklösung gemischt und 7 Stunden in einem Autoklaven bei 140°C getempert. Die HPLC-Analyse ergab ca. 30% Citronensäure im Reaktionsgemisch sowie ein Umsetzungsprodukt bei 1,98 Minuten (10%) und ein Umsetzungsprodukt bei 6,3 Minuten (60%) zu erkennen. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 7 eingestellt.

### Beispiele 3, 4 und 5

(Polymere aus Ammoniak und Aconitsäure, Citronensäure und Itaconsäure)

1 Mol der in Tabelle 1 angegebenen mehrwertigen Carbonsäure wird in 800 ml Wasser gelöst und mit 1 Mol 25%igen wäßrigen Ammoniaklösung versetzt. Die Lösung wird unter verminderter Druck zur Trockene eingedampft und der pulvrige Rückstand auf die in Tabelle 1 angegebenen Temperatur für 4 Stunden erhitzt. Zur Bestimmung des Molekulargewichts wird eine Probe auf pH 7 mit Natronlauge neutralisiert und mittels GPC (Natriumpolyacrylate als Standard) charakterisiert. Die ermittelten Molekulargewichte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	mehrwertige Carbonsäure	Temperatur (°C)	Molekulargewicht Zahlen-mittel	Gewichts-mittel	höchstes Molgewicht bis
3	Natrium-citrat	220	1270	1310	3000
4	Aconitsäure	160	1400	1500	4500
5	Itaconsäure	135	1340	1410	4500

## Beispiele 6 und 7

Eine Lösung aus 1 Mol Citronensäure und 1 Mol wäßrigem 25%igem Ammoniak wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand auf die in Tabelle 2 angegebene Temperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wird eine Probe in Wasser gelöst und mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt und mittels HPLC analysiert.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Carbonsäure	Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	GPC Rententionszeit, Mengenanteil
6	Citronensäure	120	6	{ - - - { 1,9 Min ( 2 %) { 2,0 Min ( 5 %) { 2,2 Min (40 %) { 3,6 Min Citro- nensäure { (53 %)
7	Citronensäure	105	17	

## Anwendungstechnische Prüfungen der polymeren Umsetzungsprodukte

## CD-Test (Clay-Dispergierung)

Als Modell für partikulären Schmutz wird feingemahlener China-Clay SPS 151 benutzt. 1 g Clay wird unter Zusatz von 1 ml einer 0,1%igen Natriumsalzlösung des Polyelektrolyten in 98 ml Wasser 10 Minuten in einem Standzylinder (100 ml) intensiv dispergiert. Sofort nach dem Rühren nimmt man aus der Mitte des Standzyinders eine Probe von 2,5 ml und bestimmt nach dem Verdünnen auf 25 ml die Trübung der Dispersion mit einem Turbidimeter. Nach 30- bzw. 60-minütiger Standzeit der Dispersion werden erneut Proben genommen und wie oben die Trübung bestimmt. Die Trübung der Dispersion wird in NTU (nephelometric turbidity units) angegeben. Je weniger sich die Dispersion während der Lagerung absetzt, desto höher sind die gemessenen Trübungs-werte und um so stabiler ist die Dispersion. Als zweite physikalische Meßgröße wird die Dispersionskonstante bestimmt, die das zeitliche Verhalten des Sedimentationsprozesses beschreibt. Da der Sedimentationsprozeß annähernd durch ein monoexponentielles Zeitgesetz beschrieben werden kann, gibt  $\tau$  die Zeit an, in der die Trübung auf 1/e-tel des Ausgangszustandes zum Zeitpunkt  $t = 0$  abfällt.

Je höher ein Wert für  $\tau$  ist, um so langsamer setzt sich die Dispersion ab.

## Calciumcarbonat-Dispergierung (CCDK)

Die Calciumcarbonat-Dispergierkapazität wurde dadurch bestimmt, daß man 1 g des Copolymerisates in 100 ml destilliertem Wasser löste, bei Bedarf durch Zugabe von 1 m Natronlauge neutral stellte und mit 10 ml 10%iger Sodalösung versetzte. Die Lösung wurde bei konstantem pH-Wert und konstanter Temperatur anschließend mit 0,25 m Calciumacetatlösung bis zur Trübung titriert. Der pH-Wert wurde entweder durch Zugabe von verdünnter Natronlauge- oder Salzsäure-Lösung eingestellt. Die Dispergierkapazität wurde bei 20°C und pH 11 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Bei-spiel	Umsetzungs-produkt nach Beispiel	$\tau$ [min]	Wirksamkeit [%]	CCDK [mg/g] 135
8	1	341	93,6	135
9	2	314	92,6	130
10	3	358,4	92,6	-
11	4	177,6	88,2	50
12	5	202,2	79,3	-
13	6	150	89,8	85
14	7	271	88,7	80
Vergl.- Beisp. 1	Aconitsäure Na-Salz	155	78,8	25
2	Polyacrylat (Molmasse 5000)	345	100	80
3	Itaconsäure Na-Salz	50,7	20	20

5

10

15

20

25

30

Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, kann durch die Umsetzungen die Clay-Dispergiereigenschaften von Aconitsäure und Itaconsäure verbessert werden.

Die erfundungsgemäßen Umsetzungsprodukte sind biologisch abbaubar. Produkte mit hohen CCDK-Werten sind als Inkrustationsinhibitoren in Waschmitteln einsetzbar.

35

#### Patentansprüche

1. Umsetzungsprodukte aus mehrbasischen Carbonsäuren und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, die erhältlich sind durch Erhitzen von Mischungen aus (a) mehrbasischen Carbonsäuren und (b) Aminogruppen enthaltenden Verbindungen auf Temperaturen von mindestens 80°C, dadurch gekennzeichnet, daß man als mehrbasische Carbonsäuren Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure und/oder Weinsäure einsetzt und daß das Molverhältnis von (a):(b) in den Mischungen 1 : 0,1 bis 1 : 10 beträgt.

40

2. Verfahren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen aus

45

(a) Citronensäure, Isocitronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure und/oder Weinsäure, sowie den daraus durch partielle oder vollständige Neutralisation mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen erhältlichen Salzen mit

50

(b) Aminogruppen enthaltenden Verbindungen

im Molverhältnis (a):(b) von 1 : 0,1 bis 1 : 10 auf Temperaturen von mindestens 80°C erhitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (b) Ammoniak, Alkylamine, Aminosäuren, Aminozucker, Polyamine, Aminonitrile, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Polyvinylamine einsetzt.

4. Verwendung der polymeren Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1 als Zusatz zu phosphatarmen und phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln.

55

60

65

**- Leerseite -**